

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-166211

(43) 公開日 平成7年(1995)6月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 7/04	D			
C 2 5 D 7/00	R			
H 0 1 M 4/00				

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-310748

(22) 出願日 平成5年(1993)12月10日

(71) 出願人 390025689

片山特殊工業株式会社

大阪府大阪市淀川区三津屋南3丁目15番27号

(72) 発明者 杉川 裕文

大阪府豊中市刀根山2丁目1番4号

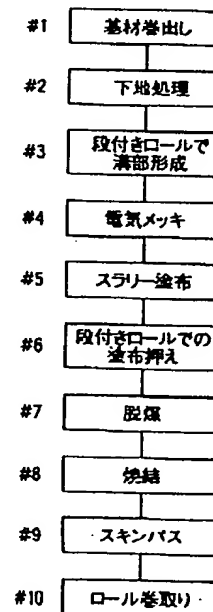
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 リード付き金属多孔体の製造方法及び該方法により製造されたリード付き金属多孔体

(57) 【要約】

【目的】 渦巻電極体の芯材となる金属多孔体にリードを簡単に設ける。

【構成】 多孔体基材の単体或いはこれらの2種以上の積層体に対して、電気メッキあるいは金属微粒粉を塗布し、基材の骨格表面に金属層を備えた金属多孔体を形成し、次いで、上記金属多孔体を凸部を有するロールに通して、凸部と接する部分に、圧縮されて、開孔が減少あるいは開孔が無くなった凹状の溝部を連続的に凹設し、その後、上記溝部に金属微粒粉を隙間なく塗布して金属無垢部を形成して、金属多孔体に一定幅で連続した金属無垢部からなるリードを形成する。あるいは、金属多孔体を形成した後、縞状に金属微粒粉を塗布し、該塗布面をロールの凸部より金属微粒粉を隙間なく押圧して金属無垢部を形成して、金属多孔体に一定幅で連続した金属無垢部からなるリードを形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔体基材の単体或いはこれらの2種以上の積層体に対して、電気メッキあるいは／および金属微粒粉を塗布し、基材の多孔体の骨格表面に金属層を備えた金属多孔体を形成し、

ついで、上記金属多孔体を凸部を有するロールに通して、凸部と接する部分に、圧縮されて開孔が減少あるいは開孔が無くなった凹状の溝部を連続的に凹設し、その後、上記溝部に金属微粒粉を隙間なく塗布して金属無垢部を形成して、

金属多孔体に一定幅で連続した金属無垢部からなるリードを形成することを特徴とするリード付き金属多孔体の製造方法。

【請求項2】 上記溝部に金属微粒粉を塗布した後、該金属微粒粉を押さえ込む凸部を有するロールに通している請求項1記載のリード付き金属多孔体の製造方法。

【請求項3】 多孔体基材の単体或いはこれらの2種以上の積層体に対して、電気メッキあるいは／および金属微粒粉を塗布し、基材の多孔体の骨格表面に金属層を備えた金属多孔体を形成し、

ついで、上記金属多孔体に対して、少なくとも1本の線状に金属微粒粉を連続的に塗布し、

その後、上記線状に塗布した金属微粒粉を凸部を有するロールを通過して、凸部により金属微粒粉を隙間なく押圧して金属無垢部を形成して、

金属多孔体に表面に一定幅で連続した金属無垢部からなるリードを形成することを特徴とするリード付き金属多孔体の製造方法。

【請求項4】 上記金属微粒粉を押さえ込む凸部付きロールを通過させた後、脱炭、焼結を行って基材を焼き飛ばしている請求項2または請求項3に記載のリード付き金属多孔体の製造方法。

【請求項5】 上記金属微粒粉はバインダーと混合してスラリーとしており、該スラリーをロータリースクリーン、ロールコートあるいはドクターコーティングで上記金属多孔体の表面に所定幅で縞状に塗布している前記請求項のいずれか1項に記載のリード付き金属多孔体の製造方法。

【請求項6】 上記凸部を有するロールは基材の表裏両側に配置して、基材の両側より、凹部を形成し或いは塗布した金属微粒粉を押さえ込んで、両側面に金属無垢部を形成している前記請求項のいずれか1項に記載のリード付き金属多孔体の製造方法。

【請求項7】 上記多孔体基材は三次元網状発泡体、不織布、メッシュ体からなるシートで、該シートを単体あるいは積層した状態で連続的に搬送しながら、上記金属微粒粉の塗布および凸部を有するロールで押圧を行っている前記請求項のいずれか1項に記載のリード付き金属多孔体の製造方法。

【請求項8】 上記金属無垢部を多孔体の幅方向に所定

間隔をあけて長さ方向に連続して形成を、該多孔体を金属無垢部に沿って長さ方向に沿って切断することにより、リードを幅方向の少なくとも一端に長さ方向に連続して有する状態に分割出来るようにしている前記請求項のいずれか1項に記載のリード付き金属多孔体の製造方法。

【請求項9】 多孔体の骨格が電気メッキによる導電性金属層或いは金属微粒粉からなる導電性金属層より形成されており、長さ方向に沿って一定幅で金属微粒粉からなる金属無垢部のリードを備えていることを特徴とするリード付き金属多孔体。

【請求項10】 上記金属無垢部からなるリードは金属多孔体の両面に設けられると共に、幅方向に所定間隔をあけて設けられている請求項9記載のリード付き金属多孔体。

【請求項11】 上記リードの部分でその長さ方向に沿って切断すると共に長さ方向に対して直交する方向で所定長さをあけて切断することにより分割片が設けられる構成としており、該分割片を渦巻状に巻回した時に、その少なくとも一端周縁に沿って上記リードが位置する構成としている請求項9または請求項10に記載のリード付き金属多孔体。

【請求項12】 上記金属多孔体の開孔部に活物質を充填して渦巻電極体として用いることを特徴とする請求項9、10、11に記載のリード付き金属多孔体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リード付き金属多孔体の製造方法および該方法により製造されたリード付き金属多孔体に関し、詳しくは、電池の渦巻電極体として好適に使用されるもので、発泡スポンジ、不織布、メッシュ等からなる多孔性シートの積層体あるいは単体からなる基材を用いて形成した金属多孔体に、活物質を充填して渦巻電極体として用いる際に、渦巻体の周縁部に沿って集電要素となる連続した金属無垢部からなるリードを設けるものである。

## 【0002】

【従来の技術】渦巻電極体を備えた円筒形電池の場合、正極および負極とも電極体の芯材として金属多孔体が使用されており、該金属多孔体に活物質を充填して形成した帯状の正極電極体と負極電極体とを、セパレータを介在させて渦巻状に巻回している。上記した渦巻電極体の電池の集電方法は、正極電極体と負極電極体に対して夫々集電端子および一端をスポット溶接し、正極側集電端子の他端は正極端子を兼ねるキャップを備えた封口部に溶接すると共に、負極側の集電端子の他端は金属性ケースの内底面に溶接している。

【0003】上記電極板の1カ所に集電端子をスポット溶接で取り付けただけの場合、電極板で発生した電流が1カ所の集電端子に到達するまでの距離が長くなり、かつ、集

3

めた電流を1本の集電端子を通してしか流せないため、電池の内部抵抗が大きくなる欠点がある。また、活物質充填後の金属多孔体の剛性は非常に高くなるので、渦巻状に巻回した場合に割れる可能性が大きくなる。その際、リード部が存在すれば有効に集電できるが、リード部がない場合には無効になってしまう。よって、第12図に示すような、正電極板1と負電極板2をセパレータ3を介在させて夫々上下方向に若干ずらせて渦巻状に巻回し、これら電極板1、2の中央に位置する金属多孔体からなる芯材を上下に突出させ、この突出部分に金属無垢部からなるリード4、5を設け、該リード4、5に金属製のラス板、網、板からなる集電端子6、7を載置して溶接する多点集電方式のものが提供されている。尚、リード4、5の1カ所に前記と同様に集電端子をスポット溶接する場合もある。

【0004】上記した一端部にリード4、5を設けた電極板1、2を形成する方法としては、従来図14(A)と(B)に示す方法が提供されている。図14(A)に示す方法は、まず、金属多孔体10に幅方向に一定間隔をあけてプレスを施して圧縮し、開口が殆ど存在しないリード部10aを設ける。ついで、金属多孔体10に活物質を充填する。この時、リード部10aには開口が殆ど存在しないため活物質は充填されない。ついで、リード部10aに沿って長さ方向に切断(スリッティング)し、ついで、長さ方向と直交する方向で1個の電池に用いる長さ分に切断(カッティング)する。その後、リード部10aの肉厚が薄く強度がないため、細帯状の金属板からなるリード板10bをリード部10aに溶接し、上記リード4、5を形成している。図14(B)に示す方法は、まず、金属多孔体10に幅方向に一定間隔をあけて細帯状の金属板からなるリード板10bを溶接してリード4、5を形成する。ついで、該金属多孔体に活物質を充填する。この時、リード4、5は金属板が溶接されていて開口がないため活物質は充填されない。ついで、スリッティング、カッティングを施し、1個の電池に用いる電極板を形成している。

【0005】上記した電極板では、金属多孔体に細帯状の金属板を溶接してリードを設けており、該金属板は非常に薄いと共に幅が1.0mm~5.0mm程度の細長いものであるため、溶接が極めて困難であり、かつ、溶接位置がずれることが多く、精度が劣るものしか製造できない欠点があった。

【0006】これに対して、本出願人は先に、活物質を充填できる開口率を90%以上と出来る発泡体、不織布、メッシュ等の多孔体シートの積層体あるいは単体にメッキを施して形成した金属多孔体を電極板の芯材として用いる技術を提案している。また、この発泡体、不織布、メッシュなどの三次元網状樹脂等からなる多孔体シートを積層して或いは単体をメッキして形成した金属多孔体を電極体の芯材としたものにおいて、金属無垢部か

4

らなるリードを設けたものを提案している。(特開平3-241662号)

【0007】上記三次元網状の金属多孔体からなるシートにリードを設ける方法は、発泡体、不織布、メッシュ体の単体あるいは積層体の表面にリード形成用シートを積層し、該状態でメッキを行うことにより、メッキ時にメッキが付着して連続した金属無垢部からなるリードを形成している。

【0008】

10 【発明が解決しようとする課題】上記リードを有する三次元網状の金属多孔体は活物質を充填出来る開口率が90%以上と大きく出来ると共に、金属板を溶接してリードを形成する工程を無くすことが出来る利点を有するが、発泡体、不織布、メッシュ体からなる基材のメッキ時にリード形成用シートを基材に積層して取り付けなければならない、取付に手数がかかる問題がある。

20 【0009】さらに、一定間隔をあけて所定巾の連続したテープ状のリード形成部を有すると共にリード形成部の間に多孔部を有する形状の金属箔シートあるいは樹脂シートからなるリード形成用シート、あるいは、金属箔テープ、樹脂塗料あるいは金属パウダーでリード形成部を印刷した水溶性フィルム、リード形成部となる部分は詰んだ編み目とすると共に該リード形成部の間は開孔率40~99%の編み目からなる、あるいはメッシュ体からなるリード形成用シートを設ける必要がある。よって、該リード形成用シートを設けるために製造コストおよび時間がかかる問題もある。

30 【0010】また、リードをメッキにより形成するために、第1次メッキにより形成した金属多孔体の表面に、メッキが付着しないマスキング用シートをリード形成部以外の部分に貼着し、第2次メッキを厚巾のリードを設ける場合には、マスキング用シートを必要とし、かつ、マスキング用シートの取付および取り外しに手数がかかる問題がある。

【0011】さらにまた、リードの幅またはリードの間隔を変更する場合には、別にリード形成用シートを設ける必要がある。

40 【0012】本発明は、上記した問題に鑑みてなされたもので、リード形成用シートを必要とせずに、三次元網状の基材から金属多孔体を形成する際に、金属無垢部からなるリードを極めて簡単に設けることを目的としている。

【0013】

50 【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、発泡体、不織布、メッシュ体などの多孔体基材の単体或いはこれらの2種以上の積層体に対して、電気メッキを施して、あるいは／および金属微粒粉を塗布して、基材の多孔体骨格表面に金属層を備えた金属多孔体を形成し、ついで、上記金属多孔体を、凸部を有するロールに通して、凸部と接する金属多孔体を圧下

して圧縮し、開孔を減少あるいは開孔を無くした凹状の溝部を幅方向に所定間隔をあけて長さ方向に連続させて少なくとも1本の線状に設け、その後、上記溝部に金属微粒粉を隙間なく塗布して金属無垢部を形成して、金属多孔体に一定幅で連続した金属無垢部からなるリードを形成することを特徴とするリード付き金属多孔体の製造方法を提供するものである。

【0014】尚、肉厚が1.6mmで開孔率が95%の金属多孔体の場合、凸部を有するロールを通して、溝部を設けた部分の肉厚を0.08mmにすると溝部の開孔率は0%となり、また、肉厚を0.2mmにすると開孔率は60%に減少する。よって、該溝部に金属微粒粉を塗布すると開孔が存在しない金属無垢部が形成出来る。

【0015】上記凸部を有するロールは基材の両側に配置して、基材の表裏両側より、凹部を形成し、この両側面に形成した溝部に金属微粒粉を塗布し、さらに、塗布した金属微粒粉を更に両側より凸部を有するロールで押さえ込み、表裏両面に金属無垢部を形成することが好ましい。尚、片面のみでもよい事も言うまでもない。

【0016】さらに、本発明は、発泡体、不織布、メッシュ体などの多孔体基材の単体或いはこれらの2種以上の積層体に対して、電気メッキあるいは金属微粒粉を塗布し、基材の多孔体骨格表面に金属層を備えた金属多孔体を形成し、ついで、上記金属多孔体に対して、線状に金属微粒粉を連続的に塗布し、その後、上記線状に塗布した金属微粒粉を押さえ込む凸部を有するロールに通過させ、金属微粒粉を隙間なく押圧して金属無垢部を形成して、金属多孔体に表面に一定幅で連続した金属無垢部からなるリードを形成することを特徴とするリード付き金属多孔体の製造方法を提供するものである。上記方法においても、金属微粒粉は金属多孔体の両面より線状に塗布し、その後、塗布した部分を両面より凸部を有するロールで押圧して、金属無垢部を形成することが好ましい。

【0017】上記金属無垢部からなるリードを形成した後、脱炭、焼結を行って基材を焼き飛ばしている。

【0018】上記基材全体あるいはリードとなる部分に塗布する金属微粒粉は、バインダーと混合してスラリーとしており、該スラリーをロータリースクリーン、ロールコートあるいはドクターコーティングで上記金属多孔体の表面に塗布している。上記金属微粒粉として用いる金属は、Ni、Fe、Ag、Cu、Zn、Fe-Cr合金などが好ましい。また、これら金属と混合するバインダーとしてはアクリル系、エポキシ系、フェノール系の樹脂が好ましい。また、上記金属微粒粉とバインダーとを混合したスラリーの粘度は500~25000cpsとすることが好ましい。上記リードを形成するスラリーの塗布量は300~1500g/m<sup>2</sup>で、リードの幅は2.0~20.0mm、肉厚は0.02mm~0.3mm程度として、該リードの肉厚を多孔部の肉厚以下に設定してい

る。

【0019】上記金属無垢部を多孔体の幅方向に所定間隔をあけて長さ方向に連続して形成し、該多孔体を金属無垢部に沿って長さ方向に沿って切断することにより、リードを幅方向の一端に長さ方向に連続して有する状態に分割出来るようにしている。

【0020】さらに、本発明は、上記方法により製造されたリード付き金属多孔体を提供するものである。即ち、多孔体の骨格が電気メッキによる導電性金属層或いは金属微粒粉からなる導電性金属層より形成されており、長さ方向に沿って一定幅で金属微粒粉からなる金属無垢部のリードを備えていることを特徴とするリード付き金属多孔体を提供するものである。

【0021】上記金属無垢部からなるリードは金属多孔体の両面に設けられると共に、幅方向に所定間隔をあけて設けられており、上記リードの部分でその長さ方向に沿って切断すると共に長さ方向に対して直交する方向で所定長さをあけて切断することにより分割片が設けられ、該分割片を渦巻状に巻回した時に、少なくとも、その一端周縁に沿って上記リードが位置する構成としている。上記リード付き金属多孔体には、リード以外の金属多孔体の開孔部に活物質を充填して、その後、上記のように切断して分割片とすることにより、渦巻電極体として用いられる。

【0022】

【作用】本発明方法によれば、上記した如く、発泡体、メッシュ体、不織布等の多孔体の基材を用いて金属多孔体を製造する工程の途中あるいは最終工程で、凸部を有するロールで圧下することにより開孔を殆どなくした凹状の溝部を形成し、該溝部に金属微粒粉を塗布することにより、金属無垢部からなるリードを極めて簡単に形成することが出来る。あるいは、線状に金属微粒粉を塗布した後、この塗布部分を凸部を有するロールで圧下することにより金属微粒粉を隙間なく密に圧縮して金属無垢部からなるリードを極めて簡単に形成することが出来る。

【0023】このように、本発明方法によれば、従来必要とされたリード形成用シートを不要とできる。しかも、電池の機種によって、リードの位置、巾等を調節する必要がある場合、ロールの凸部による圧下位置および線状に金属微粒粉を塗布する位置を調節するだけで良い。さらに、上記連続した金属無垢部からなるリードを金属多孔体と一体に設けていることにより、金属多孔体自体の強度を高めることができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明を図面に示す実施例により詳細に説明する。図1は本発明に係わるリード付き金属多孔体11の第1実施例を示し、金属発泡体12の一方面の全面に金属メッシュ体13を積層した金属多孔部14と、幅方向Xに一定間隔をあけて、かつ長さ方向Yに連

10

20

30

40

50

続する金属無垢部からなるリード15を備えている。

【0025】上記リード付き金属多孔体11の製造方法を詳細に説明する前に、まず、上記リード付き金属多孔体11を渦巻形電池極板用の素材として用いる場合について、以下に説明する。まず、連続的にリード付金属多孔体11を供給しつつ、その開孔部に活物質を充填する。該充填時、積層した金属発泡体12、金属メッシュ体13には95%程度の開孔が設けられているため、該開孔部には活物質が充填されるが、リード15には開孔が無いので活物質は充填されない。上記活物質を充填したリード付き金属多孔体11は、図1中に一点鎖線C<sub>1</sub>で示すようにリード15の幅方向の中心に沿って長さ方向Yに切断し、ついで、一点鎖線C<sub>2</sub>で示すように長さ方向と直交する方向Zに沿って切断して、図2に示すように、上記切断により分割された分割片からなる電極板3を作成している。上記電極板16では、多孔部の幅W1とリード15の幅W2の1/2Sを上下にプラスした幅を電極板の高さに対応させて設定しており、電極板16の高さ方向の上下両端にリード15が配設されている。

【0026】上記電極板16を正電極体および負電極体を渦巻電極体として用いる場合は、前記図13と同様に、正電極板と負電極板をセパレータを介在させて、かつ、各々上下方向に若干ずらせて渦巻状に巻回し、一端縁にリード15を上下に突出させて配置している。この突出したリード15上に、ラス板、網板等からなる金属性の集電端子を載置し、溶接により集電端子とリード15とを接続している。上記多点集電方式を用いた場合、前記したように、電極板の1箇所集電端子を取り付けて電極板内部で発生した電流を1箇所に集める方式と相違して、一枚の電極板の多数の場所から電流を集めることが出来、よって、電池の内部抵抗を小さくでき、強放電特性が優れている。尚、リード15の1カ所に集電端子をスポット溶接して1点集電方式に利用できることは言うまでもない。

【0027】第1実施例のリード付き金属多孔体11は図3に示すフローチャートで示す工程に従って製造している。三次元網状の多孔体基材として、発泡体とメッシュ体を積層したものを用いており、第1ステップ#1では、この積層体からなる基材30をロールより巻き出す。尚、上記発泡体は、ポリウレタンスポンジ等からなり、その厚さを0.5~5.0mm、穴径を50~500μm、好ましくは200~350μmのシートを用いている。上記メッシュ体は、線径が0.01~1.0mmで2~200メッシュ、好ましくは、線径が0.05~0.1mmで40~120メッシュ、開孔率が40~99%のものが好適に用いられる。該メッシュ体の素材は、ポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリプロピレン、ポリエチレン、レーヨン等の合成樹脂、セルロースおよび紙等の天然繊維を含めた有機質、金属、ガラス、カーボン等の

無機質などいずれでも良い。また、メッシュ体は縦糸と横糸とを編んだ編状あるいは、1本または複数本の糸を繊維状に編んで形成した全ての編組織のものを含んでいる。かつ、メッシュ線自体は丸、角、平などいずれでも良い。

【0028】ステップ#2で、上記基材30に導電性を付与する下地処理を行う。ついで、ステップ#3で図4に示すようにロール表面に一定間隔をあけて凸部31を設けた上下一対の段付きロール32A、32Bの間を基材30を通過させる。このロール32Aと32Bの間を通過することにより、図5に示すように、基材30の上下両面の凸部31で押圧される部分は両面より凹状にへこんで、上下一対の溝部33A、33Bが形成される。

【0029】上記ロール32Aと32Bの凸部31による圧下で、基材30の板厚t1が0.2mm~3.0mmであったものを、両側に溝部33A、33Bが形成された部分の板厚W2が0.01~0.25mm程度となるように圧縮している。このように溝部33A、33Bの底面が圧縮されることにより、溝部底面の開孔は減少する。

【0030】ついで、ステップ#4で、基材30の全面に電気メッキを施す。該電気メッキ方法としては、本出願人の先行出願(特開平3-241662号)において開示されているメッキ槽内で基材30に対してほぼ直角方向よりメッキ液流をぶつけるようにして流してメッキする方法あるいは真空膜作成方法が好適に用いられる。あるいは、無電解メッキ法を用いてもよい。基材30に対して施すメッキの種類は、真空膜作成方法ではCu、Ni、Zn、Sn、Pd、Pb、Co、Al、Mo、Ti、Fe、SUS304、SUS430、30Cr等のような金属でも良い。また、無電解メッキ法を用いる場合はCu、Ni、Co、Pd、Sn、Zn等が用いられる。電解メッキ法を用いる場合はCu、Ni、Pd、Sn、Zn、Pb、Fe等が用いられる。

【0031】ついで、ステップ#5で、上記両側の溝部33A、33Bに、図6に示すように、金属微粒粉をバインダーに混合してスラリー35を塗布する。尚、前工程のステップ#4での電気メッキにより溝部33A、33Bの表面には電気メッキが施されて、開口率が0%の場合、すでに溝部には金属無垢部が形成されており、また、開口率が少ない15%以下の場合にも、電気メッキにより開口率が低下している。さらに、ステップ#5で凹状の溝部33A、33Bに金属微粒粉のスラリーを塗布して、溝部に金属微粒粉のスラリー35を満たすことにより、溝部に金属無垢部が確実に形成出来る。尚、スラリー状とせず、溝部にバインダーを塗布した後、金属微粒粉をふりかけて付着させても良い。

【0032】上記金属微粒粉としては、厚さが0.02μm~1.0μm、表面の長寸が0.2μm~10.0μm、短寸を長寸以下としたフレーク状金属粉末、0.02μm~1.0μmの金属超微粒粉、あるいは1.0μm~6.0

μmの金属粉碎粉を1種類あるいは2種類を組み合わせ用いているが、金属粉碎粉にはフレーク状金属粉末あるいは金属超微粒粉を混合あるいは積層して用いることが好ましい。例えば、粒径の大きな金属粉碎粉と粒径の小さい金属超微粒粉とを混合すると、金属粉碎粉の隙間に金属超微粒粉が入りこみ、高密度に基材に付着出来る。また、金属粉碎粉あるいは金属超微粒粉の表面のフレーク状金属粉末を積層しても良い。上記金属粉として用いる金属は、Ni、Cu、Al、Ag、Fe、Zn、Sn、Fe-Cr合金が好ましい。

【0033】上記金属微粒粉とバインダーとを混合して生成したスラリーは溝部33A、33Bに対して、ロールコータ、スクリーンコータ、スプレー、ドクターコーティング等の方法により塗布している。尚、金属微粒粉の付着方法については、本出願人が先に出願した特願平5-229283号、特願平5-229284号に記載の方法が適宜に用いられる。

【0034】例えば、電気メッキした基材30を、バインダーとフレーク状金属粉末と金属超微粒粉とを混合しているスラリー35を、図7あるいは図8に示すスクリーンコータ装置を用いて溝部33A、33Bに所定厚さまで充填している。

【0035】図7(A)(B)に示す装置はロール内部にスラリーを供給し、ロール外周壁を構成するスクリーンを通してスラリーを塗布している。該装置では、両側側の側面板45の間に金網からなるスクリーン4を張架した円筒状の周壁部を設けると共に、上記側面板45の中心に孔45aを形成し、該孔45aにスラリー供給管47の両側を挿入して、円筒状スクリーン46の中心部に配置し、スラリー供給管47に所定間隔をあけてスラリー噴出口47aを形成したコーティングロール48を設け、該コーティングロール48を基材30の上下両側に配置している。上記コーティングロール48では、その内部にスラリー供給管47にスラリー35を供給し、スラリー噴出口47aよりスラリー35を噴出し、スクリーン46を通して基材30の溝部33A、33Bにスラリー35を塗布している。上記スラリー35はスクリーン46を通過する時、噴射量にむらがなくなり、均一な厚さで塗布される。

【0036】図8(A)(B)に示す装置もロータリスクリーン式であり、図7と同様に、上下一対のコーティングロール50を基材30の搬送路を挟んで配置しており、上記コーティングロール48と同様に、これらコーティングロール50の外周面を金網からなるスクリーン51で囲んでいる。該コーティングロール50の内部にはスケージ52を配置し、該スケージ52にロール軸芯部に配置した管(図示せず)より発泡化させたスラリー35を2~3気圧の圧力で供給している。上記発泡スラリーが供給されるスケージ52は多孔体との接触側に吐出口52aを備え、該吐出口52aよりスクリーン51

を通過して基材30の溝部33A、33Bへ供給される時に大気と接触し、大気との圧力差で発泡スラリーが破裂し、通常のペースト状に戻る。この発泡スラリーが破裂する時に溝部33A、33Bに塗布されるために均一な被膜が得られる。

【0037】上記のようにロータリスクリーン式により、溝部33A、33Bに金属微粒粉おバインダーとを混合したスラリーを規定の厚さで塗布することが出来る。尚、溝部33A、33Bに挿入する凸部を有するロールを用い、該ロールの表面にスラリーを塗布して、ロールコーティングで溝部にスラリーを塗布してもよい。さらに、溝部底面にバインダーをスプレーで塗布した後、金属微粒粉をふりかけてもよい。

【0038】ついで、ステップ#6で、図4と同様に、凸部37をロール表面に備えた段付きロール38の間をとおして、上記スラリー35の充填部分を凸部37で圧下する。この凸部37の圧下で、金属微粒粉を密としており、圧下率を高めるほど、後工程の焼結時に金属組織を平均化して強度を高めることが出来る。

【0039】ついで、ステップ#7で加熱装置に通して、所要温度で所要時間加熱して脱炭を行い、基材となっている発泡体およびメッシュを焼き飛ばす。ついで、ステップ#8で、還元雰囲気とした加熱装置を通して、所要温度で所要時間加熱して、焼結をおこなう。ついで、ステップ#9で、再度、図4と同様な段付きロールをとおして、焼結後の金属無垢部および金属多孔部が所要の板厚となるように圧延する。最後のステップ#10でロール状に巻き取っている。

【0040】上記のステップ#1からステップ#10の工程で、図1に示すリード15を備えた金属多孔体11が製造される。

【0041】本発明のリード付き金属多孔体の製造方法は上記方法に限定されず、図9、図10のブロック図に示す第2実施例から第8実施例の工程でも製造する事が出来る。

【0042】第2実施例では、ステップ#2の化学メッキによる下地処理の後に、ステップ#3で基材全体に電気メッキを施し、ついで、ステップ#4を飛ばして、ステップ#5で電気メッキを施した基材の表面に、リードを形成するために、図11に示すように金属微粒粉とバインダーとの混合スラリーを幅方向に所要間隔をあけて長さ方向に連続させて縞状に塗布している。その後のステップ#6からステップ#10は第1実施例と同一であるため、説明を省略する。

【0043】第3実施例は、第1実施例のステップ#3とステップ#4を逆にしたもので、ステップ#3で電気メッキをした後に、ステップ#4で段付きロールの凸部で溝部を形成している。ステップ#5で溝部に金属微粒粉のスラリーを塗布し、ステップ#5以後の工程は第1実施例と同一である。

【0044】第4実施例は、ステップ#2で化学メッキによる下地処理を行わずに、金属微粒粉とバインダーとの混合スラリーを基材の全面に塗布して導電性金属層を形成している。このスラリー塗布により、基材に対して必要な金属付着量の20%~50%を付着して、次のステップ#3での電気メッキ量を減少させている。ステップ#3から以後は第1実施例と同一である。

【0045】第5実施例は、ステップ#2で金属微粒粉とバインダーとの混合スラリーで、基材に対して必要な金属付着量の100%を付着している。ついで、ステップ#3からステップ#4をとばし、第2実施例と同様に、ステップ#5で金属微粒粉とバインダーとの混合スラリーをリードを形成するために縞状に塗布する。このステップ#5以後は第2実施例と同一である。

【0046】第6実施例は、第5実施例と同様にステップ#2でスラリー塗布により必要な金属付着量の100%を付着し、次いで、ステップ#3で段付きロールの凸部により溝部を設け、ステップ#4を飛ばして、ステップ#5で溝部にスラリーを塗布している。該ステップ#5から以後は第1実施例と同一である。

【0047】第7実施例は、第6実施例と同様にステップ#2でスラリー塗布により必要な金属付着量の100%を塗布し、ステップ#3で脱煤、ステップ#4で焼結を先に行う。ついで、ステップ#5で段付きロールの凸部により溝部を設け、ステップ#6で溝部にスラリーを塗布し、ステップ#7からステップ#11は第1実施例のステップ#6からステップ#10と同一である。

【0048】第8実施例は、ステップ#3まで第2実施例と同一であり、ステップ#4からステップ#12までは、第7実施例のステップ#3からステップ#11と同一である。このように、第8実施例及び第7実施例は、基全体に金属を付着して脱煤、焼結を先に行って金属多孔体を完成し、該金属多孔体に対して、凸部を有する段付きロールを用いて溝部を形成し、該溝部にスラリーを塗布してリードを形成している。

【0049】上記第4実施例から第7実施例の基材に対してスラリー塗布により金属多孔体を形成する場合には、図12にロールコート方式により塗布することが好ましい。図12に示すロールコート式の装置では、スラリー35を貯溜している液槽41内にピックアップロール42をスラリー35に下部を浸漬した状態で配置し、該ピックアップロール42の上方にコーティングロール43を配置している。該コーティングロール43の上方に基材30を挟むようにサービスロール44を配置している。該装置では、スラリー35をピックアップロール42で引き上げ、コーティングロール43に転写し、該コーティングロール43によりサービスロール44との間に基材30を押し付けた状態でスラリー35を含浸塗布している。其の際、ピックアップロール43とサービスロール44の隙間を調節することにより、基材30

への塗布量を調節することができる。本実施例ではロール間の隙間を基材30の厚さの約1/3に調節しておき、基材30の内部まで確実にスラリー35が含浸するようにしている。

【0050】尚、上記装置では、コーティングロール43と接する基材の下面が、サービスロール44と接する上面よりスラリー35の塗布量が多くなるため、上記図12に示す装置と同一の装置で、基材30を上下反転させたのち、基材30の上面側にコーティングロール43でスラリー35を塗布することが好ましい。この場合、基材30の両面よりスラリー35を均等に塗布できる。

【0051】尚、第1実施例では、基材として発泡体とメッシュ体の積層体を用いているが、不織布とメッシュ体との積層体、不織布をメッシュ体の間に挟んで積層したサンドイッチ状としてもよい。あるいは、これら発泡体、メッシュ体、不織布を単体で用いても良い。尚、不織布としては、厚さが0.5~5.0mm、線径が0.01~1.0mm、好ましくは、0.05~0.1mm、開孔率が40~99%のものが好適に用いられる。該不織布の素材はメッシュ体と同様に、ポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリプロピレン、ポリエチレン、レーヨン等の合成樹脂、あるいはセルロースおよび紙、天然繊維を含んだ有機質、金属、ガラス、カーボン等の無機質等いずれでも良い。

#### 【0052】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、本発明に係わる製造方法によれば、凸部を有する段付きロールを用いて圧縮して溝部を形成し、圧縮により殆ど開孔がない状態とした溝部に金属微粒粉をスラリー状として塗布することにより、あるいは、金属微粒粉を塗布した後に凸部を有する段付きロールにより塗布した金属微粒粉を押えこむことに、開孔のない金属無垢部からなるリードを簡単に形成することができる。このように、従来必要とされたリード形成用シートを不要とできるため、コストダウンおよび製造時間の短縮を図ることができる。

【0053】また、凸部を有するロールによる溝部を設ける位置、および、該溝部への金属微粒粉の塗布位置を変更するだけで、リードの位置およびリードの幅等を任意に変えることができ、種々の電池の種類に容易に対応させることができる。

【0054】このように、活物質が充填できる開孔率を95%以上とできる発泡体、不織布、メッシュ体等の単体あるいは積層体にメッキを施して形成する金属多孔体に極めて簡単に連続した金属無垢部からなるリードを形成することが出来、しかも、リードの設置位置および幅を精度よく形成できるため、該リード付き金属多孔体を電池電極板として用いた場合、蓄電池のパラツキが是正され、性能の安定性、信頼性の向上を図ることが出来ると共に、高効率で急速な充放電が出来る優れた電池を提供することが出来る。また、本リード付き金属多孔体は



広巾で連続生産出来るため、安価に供給することができ、しかも、コイル状に巻き取ってコイル体として供給出来るため、運搬および保管が容易であり利用範囲が広い等の種々の利点を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 (A) は本発明に係わるリード付き金属多孔体の平面図、(B) は断面図である。

【図 2】 図 1 に示すリード付き金属多孔体より切断して形成した分割片の概略図である。

【図 3】 本発明に係わるリード付き金属多孔体の製造方法の第 1 実施例のフローチャートである。

【図 4】 図 3 に示す方法のステップ # 3 における段付きロールで溝部を形成している状態を示す正面図である。

【図 5】 図 4 による工程で溝部が形成された基材の断面図である。

【図 6】 図 5 に示す溝部に金属微粒粉を塗布した状態を示す断面図である。

【図 7】 金属微粒粉のスラリーを塗布する装置を示し、(A) は概略側面図、(B) は概略正面図である。

【図 8】 他のスラリー塗布装置を示し、(A) は概略側面図、(B) は一部拡大図である。

【図 9】 第 2 実施例から第 4 実施例までの製造工程を

示すブロック図である。

【図 10】 第 5 実施例から第 8 実施例までの製造工程を示すブロック図である

【図 11】 第 2 実施例で行なう工程の一部を示す概略図である。

【図 12】 基材全体に金属微粒粉のスラリーを塗布するための装置を示す概略図である。

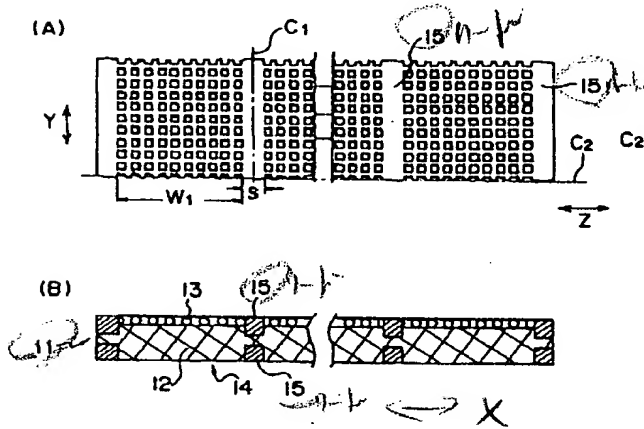
【図 13】 渦巻電極体の集電機構を示す一部破断斜視図である。

【図 14】 (A) (B) は従来のリード付き金属多孔体の製造方法を示す概略図である。

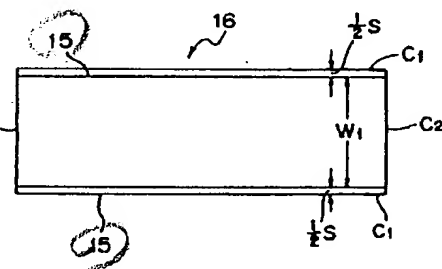
【符号の説明】

- 1 1 リード付き金属多孔体
- 1 2 金属発泡体
- 1 3 金属メッシュ体
- 1 5 リード
- 1 6 電極板
- 3 0 基材
- 3 1 凸部
- 3 2 A、3 2 B 段付きロール
- 3 3 A、3 3 B 溝部
- 3 5 スラリー

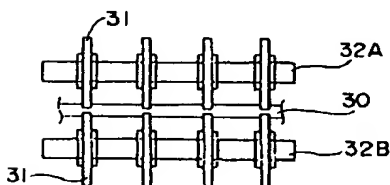
【図 1】



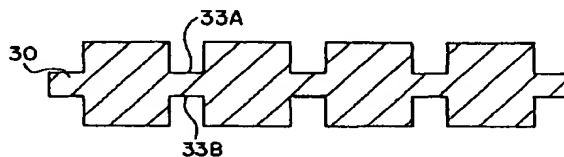
【図 2】



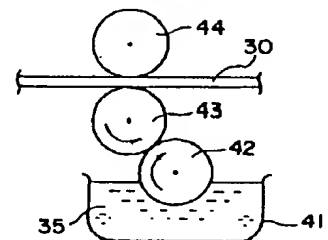
【図 4】



【図 5】

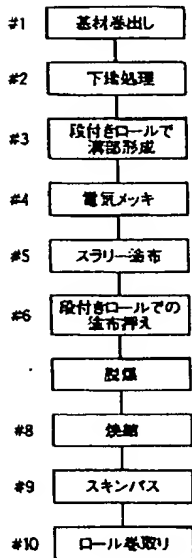


【図 12】

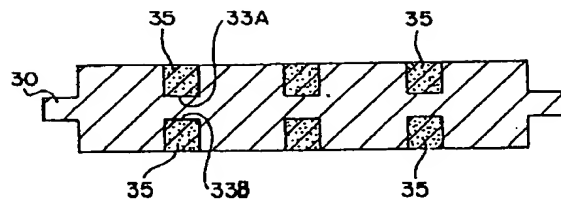




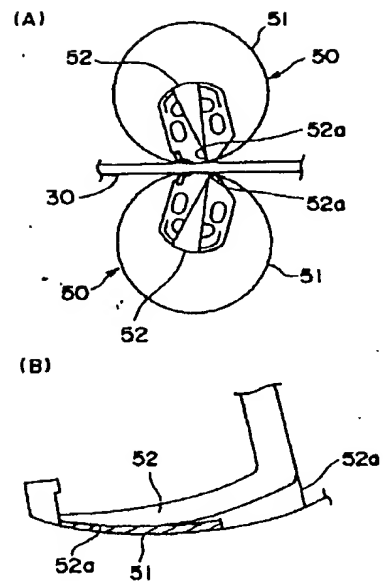
【図3】



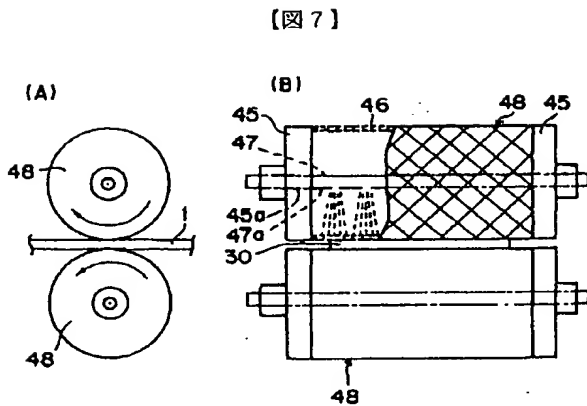
【図6】



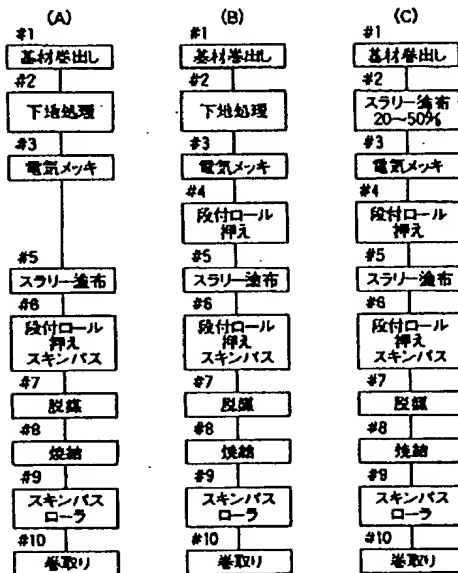
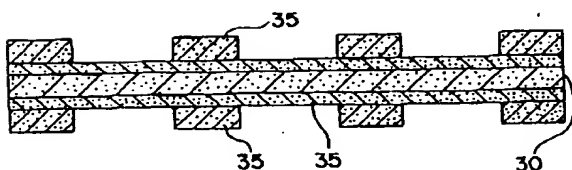
【図8】



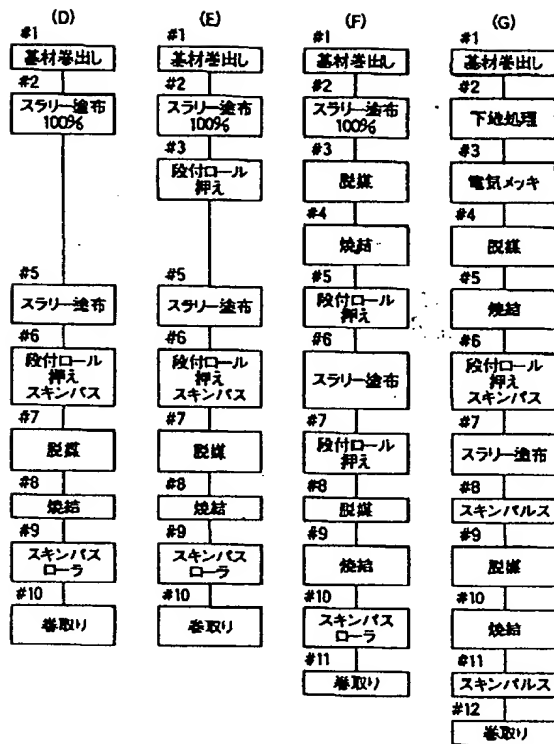
【図9】



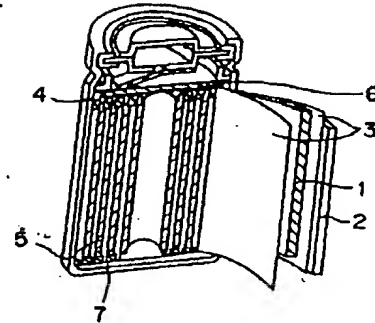
【図11】



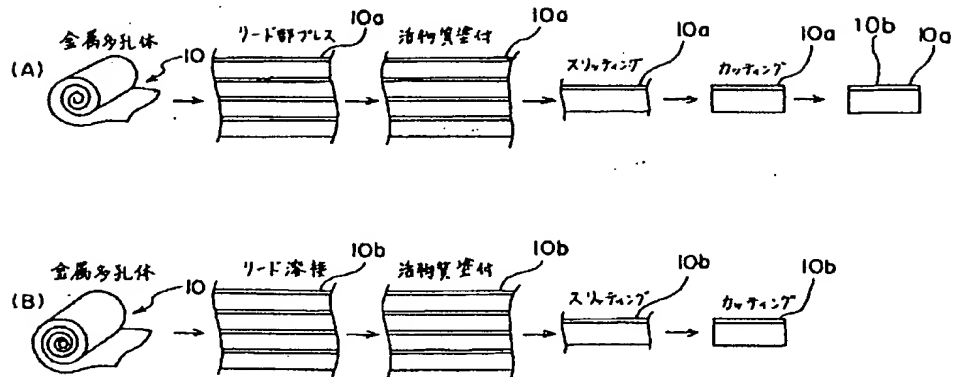
【図 10】



【図 13】



【図 14】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 11 月 4 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】上記電極板の 1 カ所に集電端子をスポット溶接で取り付けつけた場合、電極板で発生した電流が 1 カ所

の集電端子に到達するまでの距離が長くなり、かつ、集めた電流を 1 本の集電端子を通してしか流せないため、電池の内部抵抗が大きくなる欠点がある。また、活物質充填後の金属多孔体の剛性は非常に高くなるので、渦巻状に巻回した場合に割れる可能性が大きくなる。その際、リード部が存在すれば有効に集電できるが、リード部がない場合には無効になってしまう。よって、図 13 に示すような、正電極板 1 と負電極板 2 をセパレータ 3

を介在させて夫々上下方向に若干ずらせて渦巻状に巻回し、これら電極板1、2の中央に位置する金属多孔体からなる芯材を上下に突出させ、この突出部分に金属無垢部からなるリード4、5を設け、該リード4、5に金属製のラス板、網、板からなる集電端子6、7を載置して溶接する多点集電方式のものが提供されている。尚、リード4、5の1カ所に前記と同様に集電端子をスポット溶接する場合もある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】上記凸部を有するロールは基材の両側に配置して、基材の表裏両側より、凹部を形成し、この両側面形成した溝部に金属微粒粉を塗布し、さらに、塗布した金属微粒粉を更に両側より凸部を有するロールで押さえ込み、金属無垢部を形成することが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】さらに、本発明は、発泡体、不織布、メッシュ体などの多孔体基材の単体或いはこれらの2種以上の積層体に対して、電気メッキあるいは金属微粒粉を塗布し、基材の多孔体骨格表面に金属層を備えた金属多孔体を形成し、ついで、上記金属多孔体に対して、線状に金属微粒粉を連続的に塗布し、その後、上記線状に塗布した金属微粒粉を押さえ込む凸部を有するロールに通過させ、金属微粒粉を隙間なく押圧して金属無垢部を形成し、金属多孔体に一定幅で連続した金属無垢部からなるリードを形成することを特徴とするリード付き金属多孔体の製造方法を提供するものである。上記方法においても、金属微粒粉は金属多孔体の両面より線状に塗布し、その後、塗布した部分を両面より凸部を有するロールで押圧して、金属無垢部を形成することが好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】上記ロール32Aと32Bの凸部31による圧下で、基材30の板厚 $t_1$ が0.2mm~3.0mmであったものを、両側に溝部33A、33Bが形成された部分の板厚 $t_2$ が0.01~0.25mm程度となるように圧縮している。このように溝部33A、33Bの底面が圧縮されることにより、溝部底面の開孔は減少する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】図7(A)(B)に示す装置はロール内部にスラリーを供給し、ロール外周壁を構成するスクリーンを通してスラリーを塗布している。該装置では、両側の側面板45の間に金網からなるスクリーン46を張架した円筒状の周壁部を設けると共に、上記側面板45の中心に孔45aを形成し、該孔45aにスラリー供給管47の両側を挿入して、円筒状スクリーン46の中心部に配置し、スラリー供給管47に所定間隔をあけてスラリー噴出口47aを形成したコーティングロール48を設け、該コーティングロール48を基材30の上下両側に配置している。上記コーティングロール48では、その内部にスラリー供給管47にスラリー35を供給し、スラリー噴出口47aよりスラリー35を噴出し、スクリーン46を通して基材30の溝部33A、33Bにスラリー35を塗布している。上記スラリー35はスクリーン46を通過する時、噴射量にむらがなくなり、均一な厚さで塗布される。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】上記のようにロータリスクリーン式により溝部33A、33Bに金属微粒粉とバインダーとを混合したスラリーを規定の厚さで塗布することが出来る。尚、溝部33A、33Bに挿入する凸部を有するロールを用い、該ロールの表面にスラリーを塗布して、ロールコーティングで溝部にスラリーを塗布してもよい。さらに、溝部底面にバインダーをスプレーで塗布した後、金属微粒粉をふりかけてもよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】ついで、ステップ#6で、図4と同様に、凸部31をロール表面に備えた段付きロール32の間をとおして、上記スラリー35の充填部分を凸部31で圧下する。この凸部31の圧下で、金属微粒粉を密としており、圧下率を高めるほど、後工程の焼結時に金属組織を平均化して強度を高めることが出来る。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】尚、第1実施例では、基材として発泡体と

メッシュ体の積層体を用いているが、不織布とメッシュ体との積層体、不織布をメッシュ体の間に挟んで積層したサンドイッチ状としてもよい。あるいは、これら発泡体、メッシュ体、不織布を単体で用いても良い。尚、不織布としては、厚さが0.5～5.0mm、線径が0.01～1.0mm、好ましくは、0.05～0.1mm、開孔率が40～99%のものが好適に用いられる。該不織布の素材はメッシュ体と同様に、ポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリプロピレン、ポリエチレン、レーヨン等の合成樹脂、あるいはセルロースおよび紙、天然繊維を含めた有機質、金属、ガラス、カーボン等の無機質等いずれでも良い。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 10

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 10】 第 5 実施例から第 8 実施例までの製造工程を示すブロック図である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図 11

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 11】 第 2 実施例で行なう工程で形成された金属

多孔体の断面図である。

【手続補正 11】

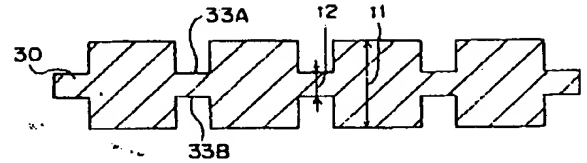
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 5】



【手続補正 12】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 11

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 11】

